# Capítulo 7:

# Analizador TOC

7.1. Introducción ..... 124

7.2. Descripción del sistema ..... 125

7.3. Procedimiento de análisis ..... 132
7.3.1. Preparación de muestras ..... 132
7.3.2. Arranque del equipo ..... 133
7.3.3. Configuración del equipo ..... 133
7.3.4. Medición ..... 134
7.3.5. Evaluación de resultados ..... 135

7.4. Hoja de especificaciones ..... 136

# 7. Analizador TOC

## *7.1. Introducción*

El TOC es un equipo usado para el análisis del contenido de carbono de las muestras líquidas extraídas de los ensayos de absorción en continuo o discontinuo. Los resultados servirán para cerrar los balances de materia que se realizan entre el $CO_2$ inyectado en la instalación y el $CO_2$ medido en el analizador de gas, además nos dará información sobre la capacidad de carga de $CO_2$ de los absorbentes químicos que se ensayan.

El TOC-V CSH mide cantidades de carbono total (TC), carbono inorgánico (IC) y carbono orgánico total (TOC) en una solución líquida. El método que usa el TOC para el análisis es el de combustión oxidativa, es un método extensamente usado y recomendado por los estándares analíticos internacionales.

Este equipo además tiene la posibilidad de medir el nitrógeno total (TN) ya que tiene instalado el módulo TNM-1 (Ilustración 7. 1). El nitrógeno total es analizado por el método de combustión oxidativa-quimioluminiscencia. El análisis del nitrógeno total no es objetivo para las muestras que se van a obtener de la instalación de absorción de $CO_2$ descritas en los capítulos anteriores.

El carbono orgánico (TOC) se enlaza con hidrógeno u oxígeno para formar compuestos orgánicos. El carbono inorgánico (IC o TIC) es la base estructural de los compuestos inorgánicos tales como carbonatos del gas e iones de carbonato. Colectivamente, nos referimos a las dos formas de carbono como carbono total (TC) y la relación entre ellas es expresado como TOC=TC-IC.

El equipo dispone de un software que puede instalarse en un PC con el cual puede controlarse el equipo TOC-V.

## *7.2. Descripción del sistema*

La Ilustración 7. 1. el equipo completo. En el centro se encuentra el analizador TOC-V, a la derecha el equipo auxiliar de medida TNM-1 y a la izquierda puede verse el automuestreador (ASI) y el ordenador personal con el programa instalado que se encarga del control del equipo.

Ilustración 7. 1. Fotografía general exterior del TOC-V

Las siguientes figuras representan de forma detallada todas las vistas del analizador TOC-V sin tener en cuenta el analizador TNM-1.

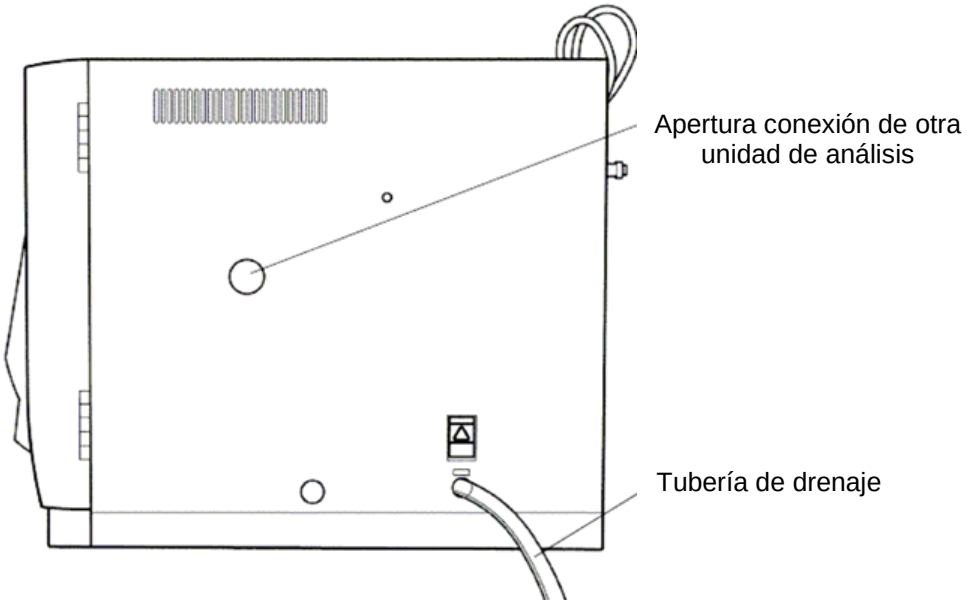


Figura 7. 1. Visión del lado derecho del TOC-V

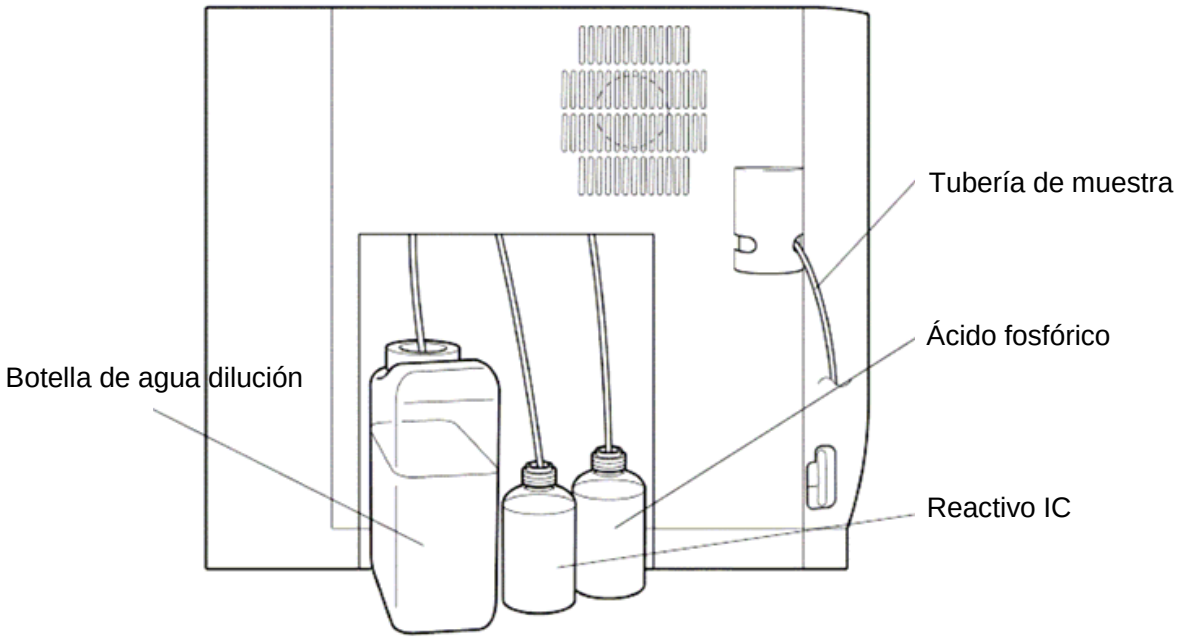


Figura 7. 2. Visión lado izquierdo del TOC-V

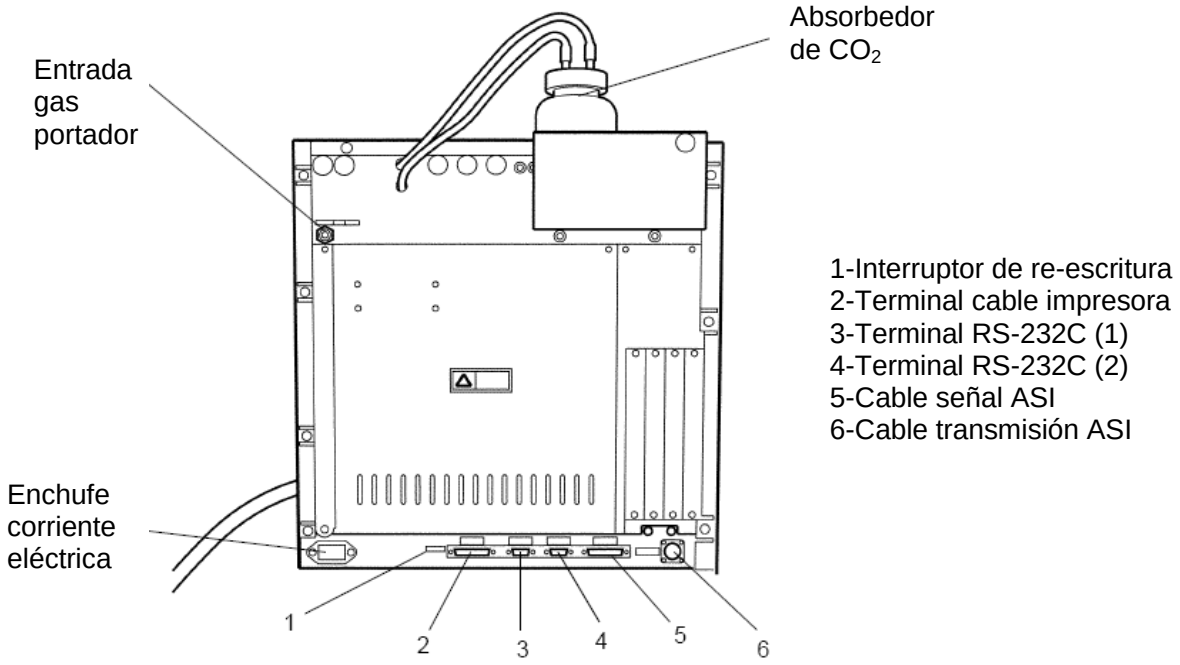


Figura 7. 3. Visión trasera del TOC-V

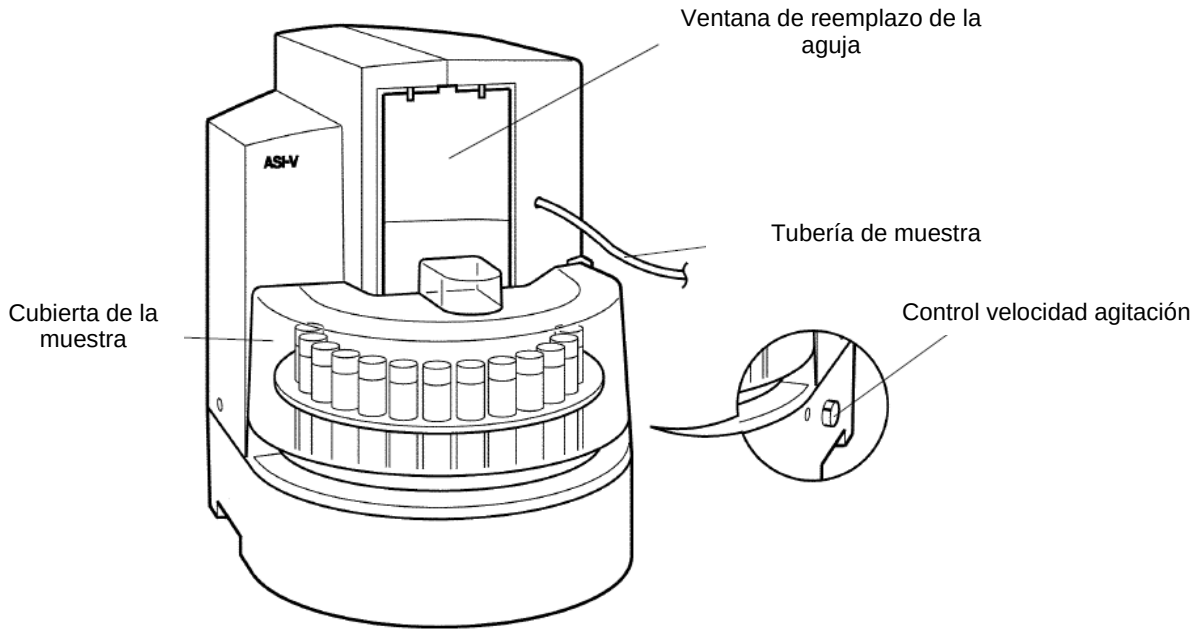


Figura 7. 4. Visión general automuestreador

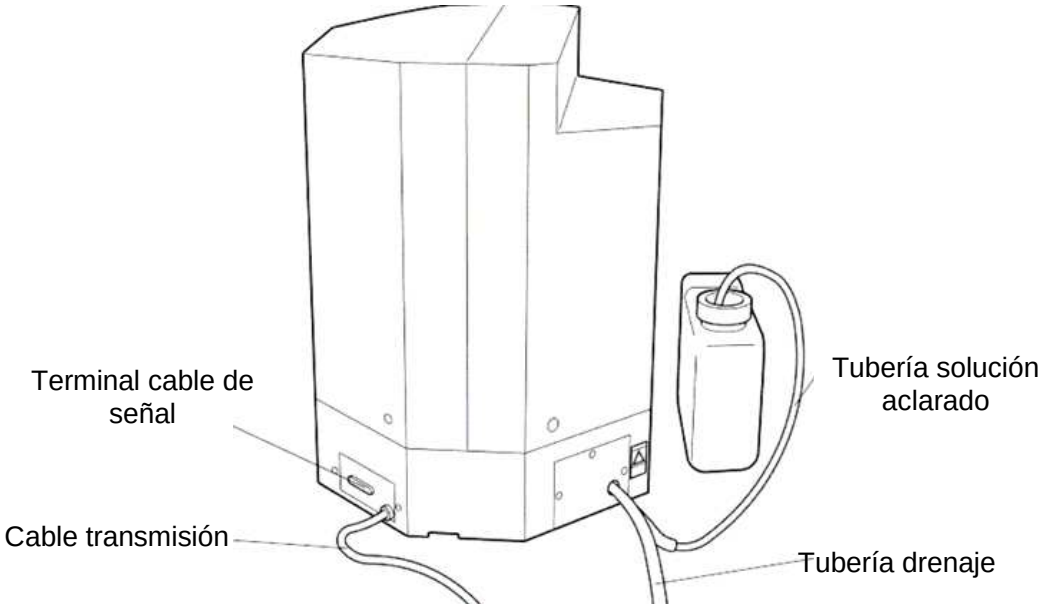


Figura 7. 5. Visión trasera automuestreador

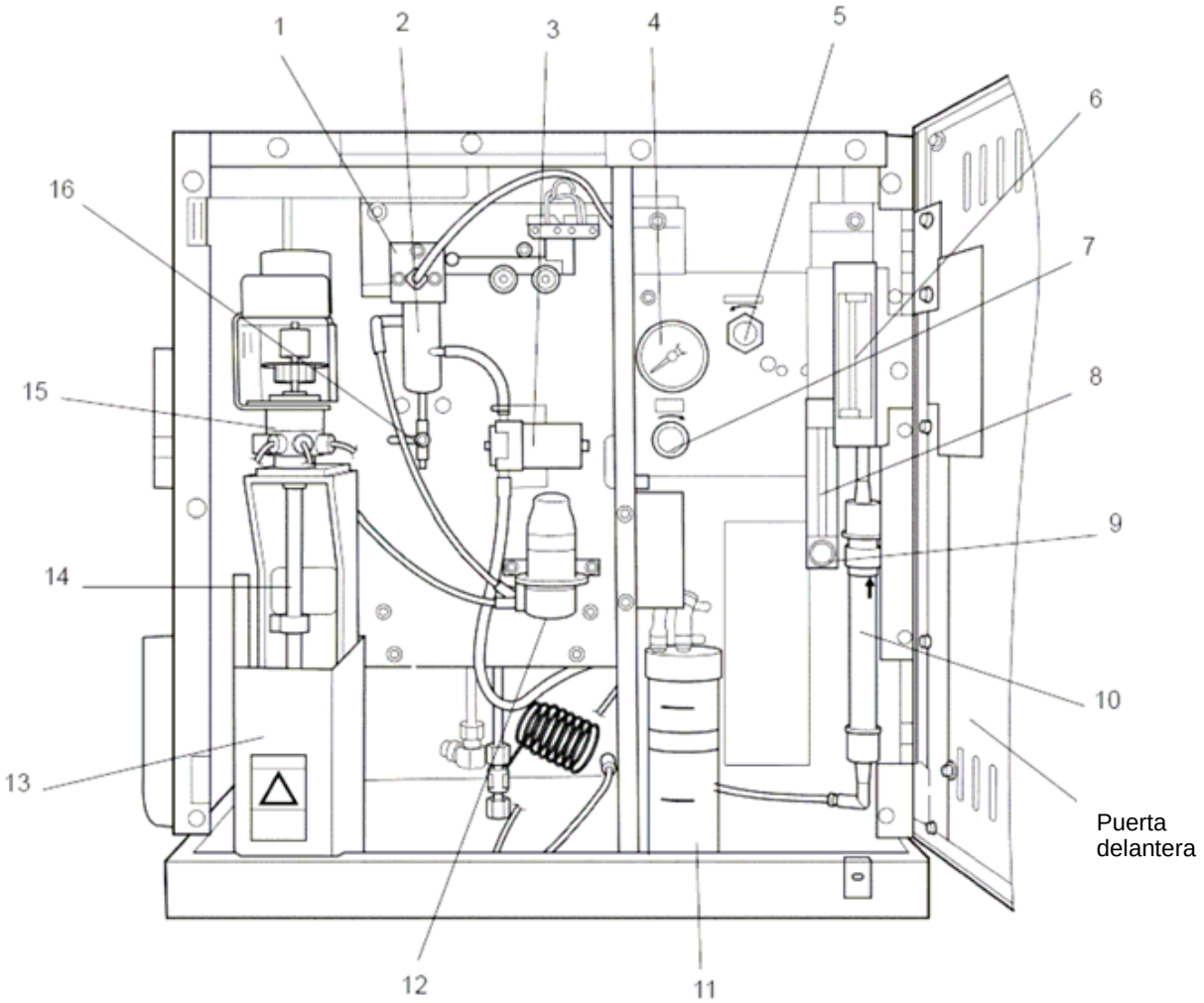


Figura 7. 6. Visión del interior del TOC-V

La Figura 7. 6 es la más interesante ya que se representan todos los equipos que componen el interior del TOC-V. A continuación se muestra una lista con la descripción del código numérico que aparece en la imagen.

1) Inyector deslizante de la muestra
2) Recipiente del reactivo de IC
3) Válvula de solenoide
4) Medidor de presión del gas portador
5) Control del flujo del gas portador
6) Medidor del flujo del gas portador
7) Mando de ajuste de la presión del gas portador
8) Medidor del flujo del gas de purga (opcional)
9) Perilla de ajuste del flujo del gas de purga (opcional)
10) Depurador de halógeno
11) Humidificador
12) Bomba (para el suministro de reactivo de IC)
13) Cubierta de la bomba de jeringuilla
14) Jeringuilla de 5mL
15) Válvula de 8 puertos
16) Válvula de 3 puertos

Como se representa en la Figura 7. 7 la muestra se introduce en el tubo de combustión de TC, que se llena con un catalizador de oxidación y es calentado a 680℃. La muestra se quema en el tubo de combustión y, consecuentemente, el carbono total en la muestra se convierte en dióxido de carbono. El gas portador, que fluye con un caudal de 150mL/min por el tubo de combustión, contiene los productos de la combustión de la muestra a un deshumidificador electrónico, donde se enfría y deshidrata el gas. Después el gas pasa a través de un filtro para eliminar el cloro y otros halógenos. Finalmente, el gas con los productos de la combustión llega a la célula de un analizador infrarrojo no dispersivo (NDIR), donde se detecta la cantidad de dióxido de carbono. El NDIR envía los resultados como una señal análoga de detección que forma un pico; el área del pico es medida por el software TOC-Control V.

El área del pico resultante de la medición es proporcional a la concentración de TC de la muestra. Con la ecuación de una curva de calibración, que matemáticamente expresa la relación entre el área del pico y la concentración de TC se obtiene la

concentración de carbono total en la muestra analizada. La curva de calibración se genera analizando el carbono total de diferentes soluciones estándar.

Para el análisis del carbono inorgánico se dispone de un reactor independiente donde se adiciona una pequeña cantidad de ácido clorhídrico para obtener un pH inferior a 3, todos los carbonatos se convierten en dióxido de carbono. Este gas disuelto es volatilizado usando una purga con $N_2$ o aire que no contiene $CO_2$ a través de la muestra acidificada. El gas resultante pasa analizador de infrarrojo (NDIR).

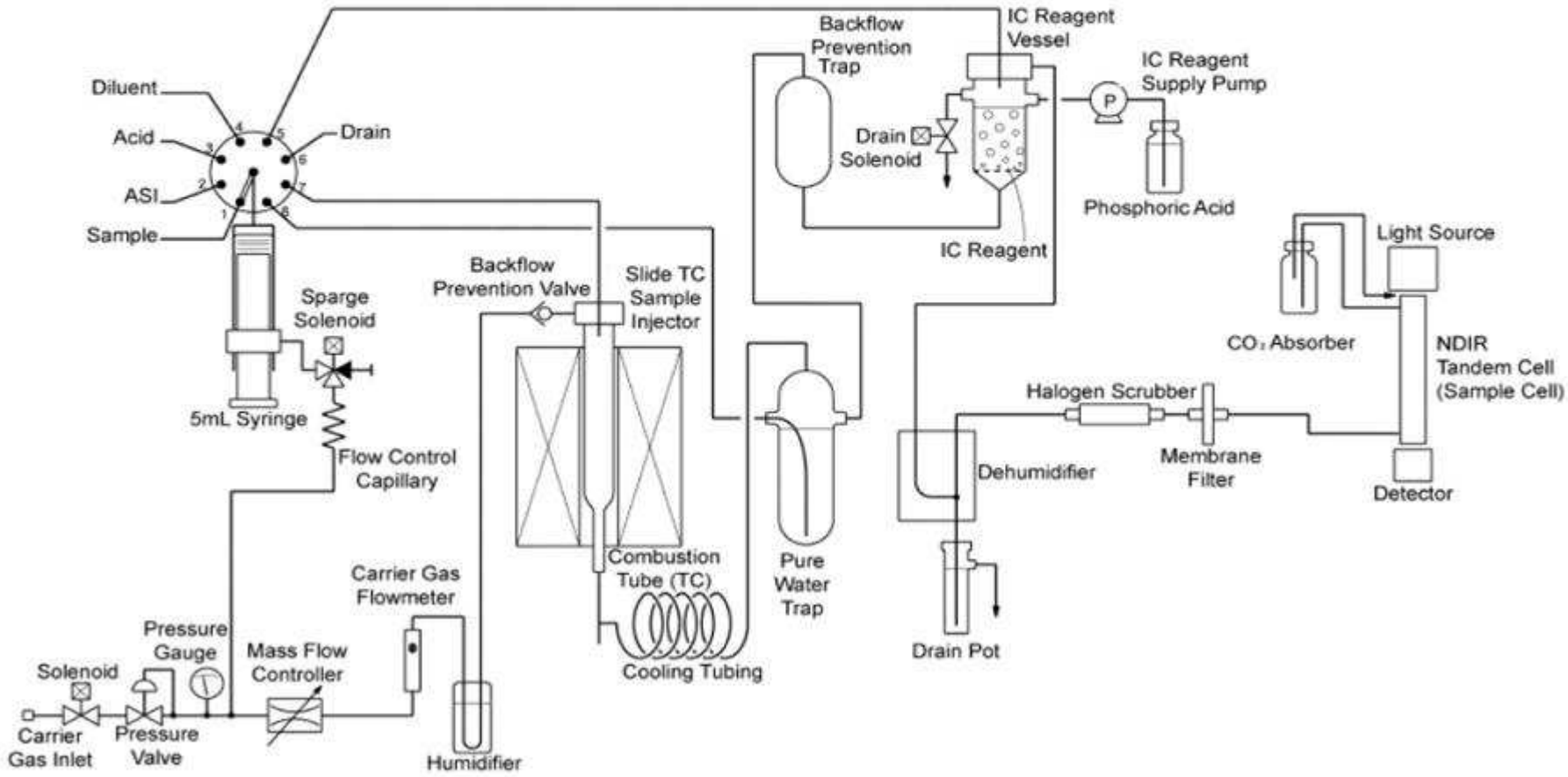


Figura 7. 7. Diagrama de flujo básico del medidor TOC-V

## *7.3. Procedimiento de análisis*

El TOC-V, que se usa para realizar los análisis de carbono total, dispone de un manual de usuario completo. En el se describe detalladamente el funcionamiento del software y las operaciones de pre-análisis: rellenar el catalizador, conectar el tubo de combustión, y reemplazo de la jeringuilla así como otros procedimientos de preparación para el análisis real de la muestra.

Este apartado, procedimiento de análisis, resume la configuración del aparato y los parámetros de análisis, agregando la información del estándar de calibración y la creación de una tabla de muestreo. Se resume como se crean las curvas de calibración y archivos de método, llevando a cabo mediciones y comprobando los resultados. La información más detallada se encuentra en el manual de operación del fabricante para este equipo.

### *7.3.1. Preparación de muestras*

Las muestras líquidas provente de proceso de absorción han de ser introducidas en los frascos de muestra del automuestreador de 24 mL. Los frascos han de ser sellados con film de parafina para evitar la pérdida de componentes volátiles en la muestra. El procedimiento se refleja en la siguiente figura.

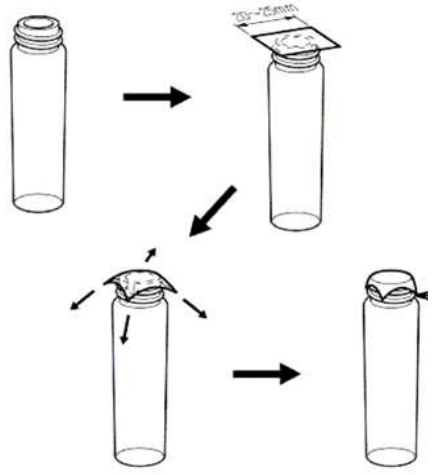

Figura 7. 8. Cierre de frascos de muestra para automuestreador

Los pequeños frascos con las muestras se colocan en el soporte del tamaño adecuado en el muestreador ASI-V, las medidas se fijan en el editor de tablas de muestras que permite empezar el análisis en cualquier posición del soporte.

### *7.3.2. Arranque del equipo*

Para encender el equipo hay que pulsar el botón de la parte inferior delantera de puerta. Lo primero que hay que realizar tras esta operación es fijar la presión del gas portador (aire comprimido o aire de la red del laboratorio) a unos 300kPa, no puede sobrepasar los 600kPa, para esto usar el mando de regulación de presión del gas portador (Figura 7. 6 número 7).

Para ajustar el caudal de este gas hay que manipular el mando que está a la derecha del manómetro (Figura 7. 6 número 5), el caudal necesario es de 150 mL/min.

Para realizar los análisis de carbono total es necesario encender el horno desde el PC. Fijar la temperatura entre 680 y 720ºC, el horno tarda unos 30 o 40 minutos en calentarse.

### *7.3.3. Configuración del equipo*

En este paso se va a seleccionar el tipo de ensayo y las características de los viales en el automuestreador. El software dispone de un asistente para la configuración del equipo.

Lo siguiente es abrir una nueva tabla de muestra en el menú principal y establecer conexión con el equipo. Crear una tabla de muestra implica tres pasos. Primero introducir los parámetros de análisis por defecto y calibración con una muestra conocida, segundo, se selecciona los resultados que queremos que nos muestre y por último el archivo de muestreo se guarda el ensayo en el ordenador en formato *.t32*.

Configurar el funcionamiento de los estándares de calibración implica dos pasos: la creación de un archivo de calibración, que almacene información sobre la medición de estándares de calibración, y la inserción del funcionamiento estándar de calibración en la tabla de muestra generada. Los archivos separados de calibración se crean para los análisis del TC y del TN. La calibración es una curva del tres-puntos generada usando mezclas estándares de hidrógeno ftalato de potasio y del cloruro del amonio. Para ello hay que ejecutar el asistente de curvas de calibración en el menú principal. La

información de esta calibración una vez finalizada aparecerá en la primera línea de la tabla de muestra.

### *7.3.4. Medición*

Para realizar la medición de una muestra desconocida es necesario crear un archivo de método y después insertar los resultados en la tabla de muestra anteriormente generada. En la tabla de muestra hay que abrir un nuevo archivo de método utilizando el asistente de método. Hay que guardar el archivo de método en formato *.met* y en el asistente hay que insertar la curva de calibración generada y los parámetros de inyección. Los parámetros que pueden modificarse son los siguientes:

- Análisis (desactivado)
- Unidades
- Volumen de inyección
- Número de inyecciones
- SD (Desviación Estándar) Máxima
- CV (Coeficiente de Variación) Máximo
- Número de lavados
- Dilución automática
- Adición de ácido
- Porcentaje esperado de concentración
- Inyecciones múltiples
- Utilización de área del chequeo de blanco
- Re-inyección automática si se exceden los valores máximos de CV y SD.

Antes de comenzar las mediciones hay que comprobar el estado de todos los detectores del equipo para ello hay que abrir el monitor de la línea base. El monitor muestra la señal del ASI y los detectores en tiempo real. Durante el análisis esta ventana no podrá estar abierta.

Para comenzar la medición hay que pulsar *Star* en la tabla de muestra una vez cargado el archivo de calibración y el de medición como antes se ha mencionado. En la siguiente ventana elegir la opción de permanecer funcionando y pulsar el botón empezar en la ventana de comienzo del ASI.

La Ventana de Muestras se divide en 3 secciones. El gráfico está en la esquina superior izquierda, la tabla de parámetros está en la esquina superior derecha, y la

tabla de inyección está en la mitad inferior de la ventana. La inyección actual se indica con los asteriscos en la tabla de inyección. Mientras que se lleva a cabo cada medición, se completa la información en la fila apropiada de la tabla. Las inyecciones anteriores se muestran sobre la fila actual. Utilizar la barra de desplazamiento para ver toda la información, y utilice las pestañas para cambiar entre los tipos de análisis.

Cuando se han completado todas las mediciones programadas el automuestreador procede a realizar un aclarado de la línea de flujo.

### *7.3.5. Evaluación de resultados*

Para comprobar la curva de calibración hay que abrirla en la tabla de muestra una vez finalizadas las mediciones. El coeficiente del valor de determinación ($r^2$) es una medida de las linealidades de la relación entre concentración y área de los picos medidos . En la pantalla se muestra un valor $r^2$ calculado para la calibración del TC, porque seleccionamos el cálculo de la regresión linear cuando creamos el archivo de calibración. Utilizar el valor $r^2$ para determinar el éxito de la calibración. Un valor $r^2$ de 1 indica una relación perfectamente linear entre la concentración y el área.

Los resultados de las mediciones se presentan en un informe final que se puede obtener del programa. Podemos elegir la información que necesitamos en el informe.

## *7.4. Hoja de especificaciones*

| **Hoja de especificaciones** | **Descripción:** Motor del agitador del regenerador |
|---|---|
| | **Marca:** Shimadzu |
| | **Proyecto:** Diseño y montaje de una instalación de laboratorio para la caracterización y desarrollo de absorbentes de $CO_2$ basados en aminas |
| | **Equipo:** TOC |

**Descripción:** Analizador automático de carbono total de muestras líquidas. Mide cantidades de carbono total (TC), carbono inorgánico (IC) y carbono orgánico total (TOC) en una solución líquida. El método que usa el TOC para el análisis es el de combustión oxidativa, es un método extensamente usado y recomendado por los estándares internacionales.

| | |
|---|---|
| **Modelo** | TOC-V CSH |
| **Método de medida** | Combustión oxidativa catalítica/celda de infrarrojos no dispersiva |
| **Funcionamiento** | Independiento o controlado por PC |
| **Tipo de muestras** | Líquidas (opcional sólido/gas) |
| **Tipo de medidas** | Carbono inórganico, carbono orgánico total, carbono total |
| **Límite de detección** | 4µg/L |
| **Presición** | CV 1,5% max |
| **Tiempo de medida TC** | 3 min |
| **Tiempo de medida IC** | 3 min |
| **Tipo de inyección** | Inyección automática |
| **Volumen de inyección** | 10-2000 µL |
| **Pretratamiento IC** | Tratamiento y rociado automático |
| **Dilución de la muestra** | Automática de 2 a 50 veces |
| **Gas de transpote** | Aire de alta pureza |
| **Presión de gas** | 300 kPa |
| **Consumo de gas** | 1440 L/mes aprox. |
| **Rango de temperatura ambiente** | 5-35ºC |
| **Alimentación eléctrica** | AC 100-127 ± 10%, Max. 800 VA |
| | AC 220-240 ± 10%, Max. 1200 VA |
| **Dimensiones** | (W)440x(D)560x(H)450 mm |
| **Peso** | 40 kg aprox. |
| **Automuestreador** | |
| **Peso** | 14 kg aprox. |
| **Tipo de viales** | 24 mL |
| **Número de viales** | 93 |
| **Dimensiones** | (W)370x(D)540x(H)490 mm |